Über die Kondensation von Brenztraubensäure und Oxalessigester mit Aldehyden und Ketonen.

K u r z f a s s u n g

der

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Franz Zahradnik

geboren zu Brüx

Würzburg 1954

Über die Kondensation von Brenztraubensäure und Oxalessigester mit Aldehyden und Ketonen.

K u r z f a s s u n g

der

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Tag der mündl. Prüfung:
10. Mai 1954

Vorgelegt von
Dipl.-Chem. Franz Zahradnik
geboren zu Brüx

Würzburg 1954

Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen beschrieben, die zu den bisher unbekannten Alkyliden-brenztraubensäuren (I)*) führen. In der angegebenen allgemeinen Formel ist R_1 ein gesättigter aliphatischer Rest, R_2 ebenso (Ib), oder aber Wasserstoff (Ia).

Die Synthese der Verbindungen (Ia) kann in einigen Fällen durch direkte Kondensation von Brenztraubensäure mit gesättigten aliphatischen Aldehyden geschehen. Säuren vom Typ (Ib) sind durch direkte Kondensation von Brenztraubensäure und Ketonen nicht zugänglich. Ihre Darstellung erfolgt auf folgendem Wege: Oxalessigester wird mit Ketonen zu den bisher unbekannten α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ,γ-dialkyl-butyrolaktonen (IIa) oder α-Oxo-ß-carboxy-γ,γ-dialkyl-butyrolaktonen (IIb) kondensiert. Die Ketonspaltung der Laktonester (IIa), bzw. die Decarboxylierung der Säuren (IIb) führt zu α-Oxo-γ,γ-dialkyl-butyrolaktonen (IIIa), die in Alkyliden-brenztraubensäuren (Ib) umgewandelt werden können.

Alkyliden-brenztraubensäuren (Ia) können nach dem zweiten Verfahren nicht erhalten werden, da die Ringöffnung der analog darzustellenden Laktone (IIIb) nicht gelingt.

I. Alkyliden-brenztraubensäuren der Formel (Ia).

a) Darstellung.

Die Kondensation von gesättigten aliphatischen Aldehyden mit Brenztraubensäure nach bekannten Methoden (2,3), die bei Verwendung aromatischer, oder konjugiert-ungesättigter Aldehyde in meist recht glatter Reaktion Alkyliden-brenztraubensäuren ergibt, führt stets zu harzigen Produkten. Nur Isobutyraldehyd bildet eine Ausnahme. Er gibt unter der Einwirkung siedender Kalilauge mit 10-12% Ausbeute die kristallisierte Isobutyliden-brenztraubensäure. Bei Versuchen mit anderen Kondensationsmitteln konnte durch Aluminiumchlorid in Äther neben Isobutyraldehyd auch noch Isovaleraldehyd und Methyl-äthylacetaldehyd mit 2 bzw. 5% Ausbeute zu Alkyliden-brenztraubensäuren kondensiert werden. Verschiedene Versuche zur Verbesserung der Ausbeuten und zur Darstellung noch weiterer Vertreter dieser Stoffklasse blieben erfolglos.

*) Die Formeln sind auf S. 10 zusammengefaßt.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Als Beispiel sei die Synthese der Isobutyliden-brenztraubensäure durch Alkali, und der δ-Methyl-δ-äthyl-äthyliden-brenztraubensäure durch Aluminiumchlorid beschrieben.

Isobutyliden-brenztraubensäure.

In einen Rundkolben der mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, werden 2 ccm Brenztraubensäure und 4 ccm Isobutyraldehyd auf einmal in 25 ccm siedende 4n Kalilauge eingegossen. Nach 90 Sek. wird gekühlt, und noch heiß mit einem kleinen Überschuß konz. Salzsäure angesäuert. Die Isobutyliden-brenztraubensäure kristallisiert aus und wird abgesaugt. Zur Reinigung wird in Eisessig gelöst und durch Zusatz von Wasser gefällt. Farblose Prismen vom Schmelzp. 163°. Leicht löslich in Äthanol, schwerer löslich in Benzol, Cyclohexan und Wasser.

5,186 mg: 11,250 mg CO_2, 3,290 mg H_2O. $C_7H_{10}O_3$ (142,2) C 59,14 H 7,09; gef. C 59, 18, H 7,10.
U.V.-Absorptionsspektrum: (λ der Maxima und Minima mit den zugehörigen log k-Werten in n-Heptan); 5.10^{-5} m: 225 (2,98), 295 (4,21), 300 (4,18), 306 (4,22).
Äquivalentgewicht: 37,6 mg: 2,66 ccm 0,1n NaOH; $C_7H_{10}O_3$ ber. 142,2, gef. 141,4.
Hydrierung (in Eisessig mit Pd-Aktivkohle): 19,0 mg: 3,34 ccm H_2 bei 10° und 758 Torr. ber. 3,00 ccm, gef. 3,17 ccm.
Enolacetat: Schmelzp. 144-146°; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Äthylesters: Schmelzp. 960.

δ-Methyl-δ-äthyl-äthyliden-brenztraubensäure.

16 g Aluminiumchlorid werden in möglichst wenig Äther gelöst und zugleich mit dem Gemisch aus 11 g Brenztraubensäure und 11 g Methyl-äthyl-acetaldehyd, das mit Äther auf das Vol. der $AlCl_3$ - Lösung verdünnt wird, während 20 Min. unter Rühren in wenig vorgelegten Äther eingetropft. Beim Vermischen beider Lösungen entsteht augenblicklich ein gelber körniger Niederschlag, und der Äther beginnt zu sieden. Man rührt noch 2 Std., saugt dann scharf ab, wäscht mit Äther und zersetzt durch langsames Eintragen in 300 g gestoßenes Eis, das mit Äther überschichtet wurde. Die Ätherschicht wird mit Natriumsulfat kurz getrocknet und im Vakuum eingedampft. Aus dem schmierigen Verdampfungsrückstand kristallisiert die Methyl-äthyl-äthyliden-brenztraubensäure allmählich aus. Zur Reinigung wird durch eine Fritte zentrifugiert. Die vom Harz befreiten Kristalle werden in Benzol gelöst, und durch Zusatz von Petroläther gefällt. Nädelchen vom Schmelzp. 124°.

Analog können noch die Isovaleryliden-brenztraubensäure vom Schmelzp. 135° und die Isobutyliden-brenztraubensäure vom Schmelzp. 163° analysenrein dargestellt werden.

b) Konstitution und Reaktionen der Alkyliden-brenztraubensäuren(Ia).

Konstitution und Reaktionen wurden am Beispiel der am besten zugänglichen Isobutyliden-brenztraubensäure ermittelt.

Diese gibt bei der katalytischen Hydrierung Isobutyl-brenztraubensäure, die schon von Fittig (4) beschrieben wurde. Schmelzp. (105°) und Kristallform des charakteristischen Phenylhydrazons stimmen mit den Fittigschen Angaben überein. Damit ist das C-Skelett der Säure festgelegt. Aufschluß über die Lage der Doppelbindungen - neben der bisher benutzten Formel (I) ist ja auch noch die Enolform (IV) denkbar, - gibt die Ozonisation. In Essigester bei -60 bis -80° und nach Hydrierung des Ozonids entstehen Aceton, Isovaleraldehyd, Glyoxal und Oxalsäure; also die Spaltstücke, die aus der Enolform (IV) abzuleiten sind. Isobutyraldehyd als charakteristisches Spaltstück der Ketonform wurde nicht aufgefunden.

Mit der Enolisation der Isobutyliden-brenztraubensäure stehen auch ihre Reaktionen in Einklang: Charakteristisch ist die tiefgrüne Färbung nach Zusatz von $FeCl_3$-Lg. zur alkoholischen Lösung der Säure. Die Färbung schlägt nach wenigen Sekunden in farblos, bzw. bei Verwendung überschüssigen Eisenchlorids in rotbraun um. Ursache des Farbumschlags ist das starke Reduktionsvermögen der Säure, die Fe^{3+} rasch zu Fe^{2+} reduziert. Auch ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte augenblicklich, saure etwas langsamer reduziert. Die Säuren sind autoxydabel und verwandeln sich an der Luft allmählich in übelriechende Harze.

Derivate leiten sich sowohl von der Keton- als auch von der Enolform ab; z.B. werden Enolacetate und 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Alkyliden-brenztraubensäuren erhalten.

II. Alkyliden-brenztraubensäuren vom Typ (Ib).

A. α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ,γ-dialkyl-butyrolaktone und Umwandlungsprodukte.

Alkyliden-brenztraubensäuren vom Typ (Ib) können, wie bereits erwähnt, nur auf einem Umweg erhalten werden, dessen erster Schritt in der Kondensation von Oxalessigester mit Ketonen besteht. Obwohl diese Reaktion mit den verschiedensten Alde-

hyden in der Literatur ausführlich beschrieben wird ([5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15]) finden sich zur Kondensation von Oxalessigester mit Ketonen keine Angaben. Versuche, unter den Bedingungen zu arbeiten, unter denen bei Verwendung von Aldehyden mit Ausbeuten bis zu 95% die zugehörigen Laktone (IIc) entstehen, waren völlig erfolglos. Nach einigem Suchen zeigte es sich, daß die Reaktion in Schwefelsäure als Lösungs- und Kondensationsmittel durchführbar ist. Es entstehen α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ,γ-dialkyl-butyrolaktone (IIa) bei Verwendung von konzentrierter Säure, während in wasserhaltiger Säure α-Oxo-ß-carboxy-γ,γ-dialkyl-butyrolaktone (IIb), erhalten werden. Die Ausbeuten betragen bis zu 50%. Der nächste Schritt, die Ketonspaltung der Laktonester, bzw. die Decarboxylierung der Laktonsäuren gelingt durch Kochen mit verd. Mineralsäure bzw. Wasser. Die so erhaltenen bisher gleichfalls unbekannten α-Oxo-γ,γ-dialkyl-butyrolaktone (IIIa) werden mit Natriumäthylat in abs. Äthanol glatt in die Natriumsalze der Alkyliden-brenztraubensäuren verwandelt.

Zunächst sei die Darstellung der als Zwischenprodukte dienenden Laktone an zwei Beispielen gezeigt und eine kurze Beschreibung dieser noch unbekannten Verbindungen gegeben.

a. Darstellung.

α-Oxo-ß-carboxy-γ,γ-pentamethylen-butyrolakton.

95 g (0,5 Mol) Oxalessigester und 60 g (0,6 Mol) Cyclohexanon werden in ein auf Raumtemp. abgekühltes Gemisch von 200 ccm konz. Schwefelsäure und 250 ccm Wasser eingegossen. Es bilden sich zunächst zwei Schichten, doch wird der Ansatz nach ca. 24 Stunden homogen. Man schüttelt gelegentlich durch und nutscht nach 60-90 Std. den reichlich gebildeten Niederschlag ab. Er wird mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 75 g, entspr. 71% der Theor. Zur Reinigung wird in Äther gelöst, durch Aktivkohle entfärbt und mit Petroläther gefällt. Man erhält 54 g, entspr. 51% der Theor. farblose Prismen vom Schmelzp. 130° (Zers.).
5,088 mg: 10,580 mg CO_2, 2,540 mg H_2O; $C_{10}H_{12}O_5$ (212,20) ber. C 56,62 H 5,70; gef. C 56,74 H 5,59.
U.V.-Absorptionsspektrum (λ der Maxima und Minima mit den zugehörigen log k-Werten in Wasser); $4{,}5 \cdot 10^{-5}$m: 222 (3,44), 260 (3,79), 282 (3,64), 300 (3,68).
Äquivalentgewicht (Glaselektrode, 2 Potentialsprung): ber. 212,2; gef. 214,2
Methylester-Enolmethyläther (mit Diazomethan erhalten): Schmelzp. 72°; farblose Stäbchen.

Analog können auch aromatische und aliphatische Aldehyde mit sekundärem α-C-Atom zu Laktonsäuren kondensiert werden.

α-Oxo-γ,γ-pentamethylen-butyrolakton.

75 g der rohen Laktonsäure werden in 300 ccm siedendes Wasser eingetragen. Dann wird etwa 1 g Tontellerstaub zugesetzt und bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung gekocht. Nach Zugabe von 5 g Aktivkohle wird erneut gut aufgekocht und die siedende Lösung vom Bodensatz durch ein Filter abgegossen. Aus dem Filtrat kristallisiert nach dem Abkühlen das α-Oxo-γ,γ-pentamethylen-butyrolakton aus. Der Rückstand wird inzwischen mit neuen 300 ccm Wasser ausgekocht und dekantiert. Für die nächste Wiederholung dieser Operation benutzt man die Mutterlauge des ersten Kristallisates und so fort, bis sich beim Abkühlen keine Kristalle mehr ausscheiden. Die vereinigten Kristallfraktionen sind rein weiß und zur Umwandlung in die Cyclohexyliden-brenztraubensäure genügend rein. Zur weiteren Reinigung kann aus Wasser umkristallisiert werden. Parallelogramme vom Schmelzp. 133°.
5,125 mg: 12,040 mg CO_2, 3,320 mg H_2O; $C_9H_{12}O_3$ (168,19) ber. C 64,27, H 7,19; gef. C 64,10, H 7,25.
U.V.-Absorptionsspektrum (λ der Maxima und Minima mit den zugehörigen log k-Werten in Wasser); $6 \cdot 10^{-5}$m: 230 (3,98).
Semicarbazon: Schmelzp. 230°; rechteckige Blättchen.
Tosylat: Schmelzp. 104°; lange Stäbchen.

α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ,γ-dimethyl-butyrolakton.

Ein Gemisch aus 38g Oxalessigester und 40 ccm Aceton wird unter Kühlung mit Eis-Kochsalz so langsam in 50 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, daß die Temp. 25° nicht überschreitet. Man läßt lose verschlossen 120 Std. bei Raumtemp. stehen. Nach dieser Zeit wird auf Eis gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird mit überschüssiger 4n Sodalösung gerührt, wobei sich das Na-Enolat des Laktonesters in fester Form ausscheidet. Es wird abgenutscht, in Äther suspendiert und mit halbkonz. HCl zersetzt. Nach Verdampfen des Äthers bleibt das Lakton als gelb gefärbte Kristallmasse zurück. Zur Reinigung wird es in verd. NH_3 gelöst und mit konz. HCl fraktioniert gefällt. Mit Ausnahme der letzten Fraktion erhält man ein farbloses Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin analysenrein ist. Verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 73°. Leicht löslich in Äthanol, Eisessig, Äther, schwerer löslich in Ligroin, Cyclohexan und Wasser. Ausbeute 27% d. Theor.
4,995 mg: 9,920 mg CO_2, 2,710 mg H_2O; $C_9H_{12}O_5$ (200,2) ber. C 54,00 H 6,04; gef. C 54,21 H 6,07.
U.V.-Absorptionsspektrum (λ der Maxima und Minima mit den zugehörigen log k-Werten in Wasser); $1 \cdot 10^{-4}$m: 230 (2,57), 302 (3,68).
Äquivalentgewicht (Glaselektrode): ber. 200,2, gef. 198,2.
Enolmethyläther: Sechseckige Tafeln vom Schmelzp. 40,5°.
Aniliniumsalz: Farblose, gefaserte Platten; Schmelzp. 85-86°.

Analog können dargestellt werden: Das α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ,γ-pentamethylen-butyrolakton vom Schmelzp. 119,5° und das α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ-methyl-γ-äthyl-butyrolakton, Siedep.76°, bei 0,01 Torr. n_D^{16} 1,4770.

α-Oxo-γ,γ-dimethyl-butyrolakton.

20 g α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ,γ-dimethyl-butyrolakton werden in 200 ccm 2n Salzsäure suspendiert. Dann wird bei 110° gemessen im Heizbad, 8-10 Std. gerührt. Durch Zusatz von Tontellerstaub wird die Decarboxylierung des verseiften Laktons, die in saurem Medium nur sehr langsam geht, beschleunigt. Nach dem Erkalten extrahiert man 4-6 Std. mit Äther. Die Destillation des Extraktes (95-100° bei 1,5 Torr.) liefert 10 g rohes Lakton, entsprechend 77% der Theor. Zur Reinigung destilliert man ein zweites Mal. Die Fraktion 74° (0,06 Torr.) ist analysenrein. Derbe unregelmäßige Kristalle vom Schmelzp. 49°. Leicht löslich in Wasser, Äthanol, Äther, Benzol; schwerer löslich in Petroläther.
5,480 mg: 11,330 mg CO_2, 3,090 mg H_2O. $C_6H_8O_3$ (128,12) ber. C 56,24 H 6,29; gef. C 56,41 H 6,31.
Phenylhydrazon: Nädelchen vom Schmelzp. 168° (Zers.).
Semicarbazon: Rechteckige Blättchen vom Schmelzp. 219° (Zers.).

b. Konstitution und Eigenschaften der Laktone.

Die Konstitution der Laktonester (IIa) geht aus folgenden Reaktionen hervor: Bei kurzer Einwirkung von warmer 4n Natronlauge erfolgt Spaltung in Oxalessigsäure-monoäthylester (V) und Keton. Die Reduktion des α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ,γ-pentamethylen-butyrolaktons mit Na-Amalgam liefert einen Ester, dessen Verseifungsprodukt mit dem bereits bekannten (1) ß-Carboxy-γ,γ-pentamethylen-butyrolakton (VI) identisch ist; Schmelzp. 184-185°. Auch ein nach den Literaturangaben dargestelltes Derivat dieses Laktons (VI) mit Anilin zeigt den richtigen Schmelzpunkt (113°).

Die Reaktionen der α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ,γ-dialkyl-butyrolaktone stimmen weitgehend mit denen, der bereits eingehend bearbeiteten α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ-monoalkyl-butyrolaktone überein; es zeigen sich nur graduelle Unterschiede (5,7,8,9,10,11,12,13, 14,15).

Die Laktonsäuren (IIb) sind reversibel in die Ester überführbar. Diese Säuren sind bisher auch in der Reihe der α-Oxo-γ-monoalkyl-butyrolaktone nicht dargestellt worden. Es sind kongosauer reagierende feste farblose Verbindungen, die

beim Erhitzen mit Wasser, oder beim trockenen Erhitzen über den Schmelzp. decarboxylieren. Charakteristisch ist die auch bei den Estern zu beobachtende blutrote Enolreaktion mit $FeCl_3$. Mit Diazomethan entstehen unter gleichzeitiger Veresterung der Carboxylgruppe Enoläther (VII).
Carbonylreagentien geben unter Abspaltung von CO_2 Derivate der α-Oxo-γ,γ-dialkyl-butyrolaktone (IIIa).

Die α-Oxo-γ,γ-dialkyl-butyrolaktone (IIIa) zeigen mit $FeCl_3$ ebenfalls eine intensive, aber etwas braunstichige Rotfärbung. Im Gegensatz zu den Carbäthoxy-laktonen geben sie mit Carbonylreagentien Derivate, mit Anilin Schiffsche Basen. Ebenso glatt erfolgen Reaktionen der Enolform, denn es werden Enolacetate und Tosylate erhalten.
Ihre wichtigste Reaktion, die weder von den α-Oxo-ß-carbäthoxy-γ,γ-dialkyl-butyrolaktonen, noch von den α-Oxo-γ-monoalkyl-butyrolaktonen gegeben wird, ist die Öffnung des Laktonringes unter der Einwirkung von Natriumäthylat in abs. Äthanol.

B. Alkylidenbrenztraubensäuren (1b).

a. Darstellung.

Zur Darstellung der Alkyliden-brenztraubensäuren werden 0,1 Mol der gut gereinigten α-Oxo-γ,γ-dialkyl-butyrolaktone, in wenig abs. Äthanol gelöst, zur Lösung von 2,3 g Na in 100 ccm abs. Äthanol gegeben. Nach kurzem Kochen scheiden sich die Na-Salze der Alkyliden-brenztraubensäuren aus, während der p_H-Wert der Lösung auf 8 absinkt. Die Salze werden abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 85-97%. Zur Gewinnung der freien Säuren wird die konz. wässrige Lösung der Salze mit der genau äquivalenten Menge halbkonz. Salzsäure unter Kühlung versetzt und ausgeäthert. Die mehrmals mit wenig Wasser gewaschene Ätherlösung hinterläßt nach dem Verdampfen des Äthers die freien Säuren.

Cyclohexyliden-brenztraubensäure.

Die Cyclohexyliden-brenztraubensäure fällt zunächst ölig an und erstarrt erst im Laufe von 2-3 Wochen völlig. Zur Reinigung wird die kristalline Säure in Eisessig gelöst und durch Zusatz von Wasser gefällt. Man erhält 70% der Theor. einer farblosen Säure vom Schmelzp. 120-122°.

4,541 mg: 10,720 mg CO_2, 2,990 mg H_2O. $C_9H_{12}O_3$ (168,19) ber. C 64,27 H 7,19; gef. C 64,41 H 7,37.
U.V.-Absorptionsspektrum (λ der Maxima und Minima mit den zugeh. log k-Werten in n-Heptan); $6 \cdot 10^{-5}$m: 220 (3,08) 289 (4,24), 295 (4,23), 300 (4,24).
Äquivalentgewicht: ber. 168,2, gef. 169,1.
Acetylderivat: Stäbchen vom Schmelzp. 145-147°.
Phenylhydrazon: Parallelogramme; sie sintern ab 135° und schmelzen bei 149°.

Isopropyliden-brenztraubensäure.

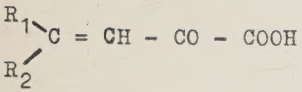
Die Isopropyliden-brenztraubensäure muß nach dem Ausäthern sofort im Hochvakuum destilliert werden; Siedep. 44° bei 0,05 Torr. Das Destillat erstarrt sofort. Die Ausbeute beträgt 56% der Theor.; der Rest verharzt. Große, schwach gelbe Würfel und Quader vom Schmelzp. 33°. Sehr leicht löslich in Wasser, Äthanol, Benzol; schwerer löslich in Cyclohexan und Petroläther. Die Säure läßt sich durch Umkristallisation nicht reinigen. Ein redestilliertes Präparat ergab folgende Analysendaten: 5,912 mg: 11,885 mg CO_2, 3,420 mg H_2O. $C_6H_8O_3$ (128,12) ber. C 56,24, H 6,29; gef. C 54,84, H 6,47.
Äquivalentgewicht: ber. 128,1, gef. 128,2.
Katalyt. Hydrierung: 18,5 mg ber. H_2 3,150 ccm, gef. 3,195 ccm.
U.V.-Absorptionsspektrum (λ der Maxima und Minima mit den zugehörigen log k-Werten in n-Heptan); $7 \cdot 10^{-5}$m: 225 (2,82) 269 (4,06), 275 (3,99), 279 (4,02), 289 (3,71).
2,4-Dinitro-phenylhydrazone: Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 197-198° (Zers.)
löslich in 2n Lauge, Mischschmelzp. mit Dinitrophenylhydrazin 177°.

D. Reaktionen der beiden Alkyliden-brenztraubensäuren.

Die Cyclohexyliden-brenztraubensäure zeigt die gleichen Reaktionen wie die Alkyliden-brenztraubensäuren (Ia). Wie diese ist sie ein starkes Reduktionsmittel und gibt Keton- und Enolderivate. Mit $FeCl_3$ entsteht die charakteristische tiefgrüne vergängliche Färbung. Wie bei der Darstellung bereits geschildert, wird die Säure zunächst als Öl erhalten, das sich nach 2-3 Wochen in eine feste Form umwandelt. Da die feste Form der Säure beim Umkristallisieren keinerlei Tendenz zeigt sich ölig abzuscheiden, eine Lösung der öligen Form jedoch auch nach dem Impfen mit kristallisierter Säure nur Öltröpfchen ausscheidet, muß der Unterschied strukturell oder sterisch begründet sein. In Frage kommt Keto-Enol-Desmotropie, oder cis-trans-Isomerie der Enolform (VIII). Letztere ist als wahrscheinlich anzunehmen, denn beide Formen geben mit Eisenchloridlösung augen-

blicklich die Enolreaktion. Die Ketonderivate beider Formen sind identisch, nicht aber die Enolacetate; (die ölige Säure gibt auch ein öliges Enolacetat).

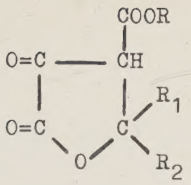
Die Isopropyliden-brenztraubensäure zeigt einige bemerkenswerte Unterschiede zu den übrigen Alkyliden-brenztraubensäuren. In alkoholischer Lösung wird keine Enolreaktion erhalten. In Wasser entsteht mit $FeCl_3$ eine tiefviolette Färbung. Das Reduktionsvermögen der Säure ist so gering, daß ein (im Dunkeln) haltbares Silbersalz dargestellt werden kann. Fehlingsche Lösung wird erst in der Hitze reduziert. Auch gelang es nicht, Derivate der Enolform darzustellen. Mit Keton-Reagentien dagegen erfolgt rasche Umsetzung. Auffallend ist ferner der Sprung von der in Wasser nur wenig löslichen Isobutyliden-brenztraubensäure zu der, nur eine CH_2-Gruppe weniger enthaltenden, aber in Wasser spielend löslichen Isopropyliden-brenztraubensäure. Man wird nicht fehlgehen, wenn man zur Erklärung dieses Verhaltens annimmt, daß die Isopropyliden-brenztraubensäure, im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Alkyliden-brenztraubensäuren nicht, oder nur wenig enolisiert ist. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, daß hier zur Enolisation die Bildung einer endständigen Methylengruppe nötig ist.



I

a) $R_1 = C_nH_{2n+1}$ R_2=H

b) R_1,R_2 = ges.aliph.Reste

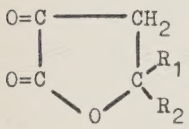


II

a) R_1R_2 = ges.aliph.Reste, R=C_2H_5

b) R_1R_2 = ges.aliph.Reste, R=H

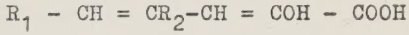
c) R_1 = H, $R_2 = C_nH_{2n+1}$, $R_3 = C_2H_5$



III

a) R_1,R_2 = ges.aliph.Reste

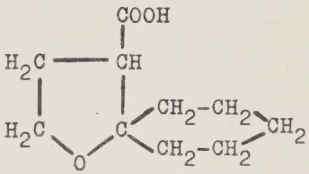
b) $R_1 = C_nH_{2n+1}$ R_2=H



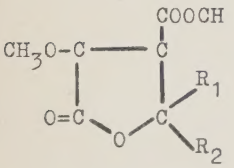
IV

HOOC - CO - CH_2 - $COOC_2H_5$

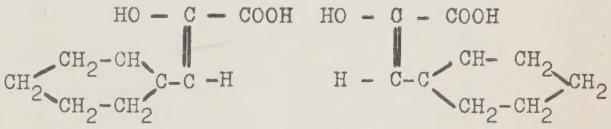
V



VI



VII



VIII

Literaturverzeichnis.

(1) S.F.Birch, W.H.Gouch u. G.A.R.Kon, J.chem.Soc. 119 1318 (1923)

(2) L.Claisen u. A.Claparède Ber.dtsch.Chem.Ges. 14 2472 (1881)

(3) F.G.Fischer u. O.Wiedemann Liebigs Ann.Chem. 513 251 (1934)

(4) R.Fittig u. F.Kählbrand Liebigs Ann.Chem. 305 60 (1899)

(5) F.Fleck, A.Rossi, M.Hinder u. H.Schinz Helv. Chim. Acta 33 131 (1950)

(6) H.Gault, Bull.Soc.chim.France (4) 1 24 (1907)

(7) H.Gault u. R.Durand C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 216 848 (1943)

(8) H.Gault u. G.Fischhof C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 222 1299(1946)

(9) H.Gault u. R.Ritter C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 226 816 (1948)

(10) H.Gault u. J.Surprin C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 222 86 (1946)

(11) G.Gutbrod, Diplomarbeit Würzburg (1950)

(12) H.C. Hield, J.Amer.chem.Soc. 67 1147 (1945)

(13) A.Rossi u. H.Schinz, Helv.chim.Acta 31 473 (1948)

(14) A.Rossi u. H.Schinz, Helv.chim.Acta 32 1967 (1949)

(15) H.Schinz u. M.Hinder, Helv.chim.Acta 30 1349 (1947)

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG ECKOFFSTEINSTR. 3